



#5

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Hiroaki INOUE et al. : Docket No. 2001_0756A
Serial No. 09/880,005 : Attn: **BOX MISSING PARTS**
Filed June 14, 2001 :

ELECTROLESS PLATING LIQUID AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2001-167355, filed June 1, 2001, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

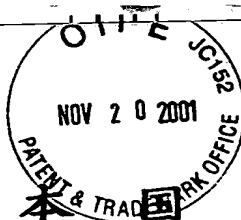
Respectfully submitted,

Hiroaki INOUE et al.

By Michael S. Huppert

Michael S. Huppert
Registration No. 40,268
Attorney for Applicants

MSH/kjf
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
November 20, 2001



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 6月 1日

出願番号

Application Number:

特願2001-167355

出願人

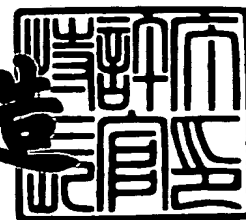
Applicant(s):

株式会社荏原製作所
荏原ユーザライト株式会社

2001年 6月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3059561

【書類名】 特許願

【整理番号】 EB2550P

【提出日】 平成13年 6月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作所内

【氏名】 井上 裕章

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂 1 - 1 - 6 荏原ユーザライト株式会社内

【氏名】 中村 憲二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市善行坂 1 - 1 - 6 荏原ユーザライト株式会社内

【氏名】 松本 守治

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

【代表者】 依田 正稔

【特許出願人】

【識別番号】 000120386

【氏名又は名称】 荏原ユーザライト株式会社

【代表者】 粕谷 佳允

【代理人】

【識別番号】 100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 勇

【選任した代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100093942

【弁理士】

【氏名又は名称】 小杉 良二

【選任した代理人】

【識別番号】 100109896

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 友宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【包括委任状番号】 0018636

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無電解めっき液、電子デバイス装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 埋め込み配線構造を有する半導体装置の配線の少なくとも一部に無電解めっき膜を形成するめっき液であって、

コバルトイオン、錯化剤、及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有することを特徴とする無電解めっき液。

【請求項 2】 埋め込み配線構造を有する半導体装置の配線の少なくとも一部に無電解めっき膜を形成するめっき液であって、

コバルトイオン、錯化剤、高融点金属を含む化合物、及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有することを特徴とする無電解めっき液。

【請求項 3】 前記高融点金属がタングステン及び／またはモリブデンであることを特徴とする請求項 2 記載の無電解めっき液。

【請求項 4】 安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の 1 種または 2 種以上、または界面活性剤の少なくとも一方を更に含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の無電解めっき液。

【請求項 5】 アンモニア水または水酸化第四級アンモニウムを用いて pH を 5 ～ 14 に調整したことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の無電解めっき液。

【請求項 6】 銅、銅合金、銀または銀合金を配線材料とした埋め込み構造を有し、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の無電解めっき液を用いた無電解めっきを施して、前記配線の表面を保護膜で選択的に覆ったことを特徴とする電子デバイス装置。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の無電解めっき液を用いて、埋め込み配線構造を有する半導体デバイス装置の表面に無電解めっきで保護膜を選択的に形成することを特徴とする半導体デバイス装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無電解めっき液、電子デバイス装置及びその製造方法に関し、特に半導体基板等の基板の表面に設けた配線用の微細な凹部に、銅や銀等の導電体を埋め込んで構成した埋め込み配線構造を有する電子デバイス装置の該配線の表面を保護する保護膜を形成するのに使用される無電解めっき液、及び該めっき液を用いて配線保護膜を形成した電子デバイス装置及びその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子デバイス装置の配線形成プロセスとして、配線溝及びコンタクトホールに金属（導電体）を埋込むようにしたプロセス（いわゆる、ダマシンプロセス）が使用されつつある。これは、層間絶縁膜に予め形成した配線溝やコンタクトホールに、アルミニウム、近年では銅や銀等の金属を埋め込んだ後、余分な金属を化学的機械的研磨（CMP）によって除去し平坦化するプロセス技術である。

【 0 0 0 3 】

この種の配線にあっては、平坦化後、その配線の表面が外部に露出しており、この上に埋め込み配線を形成する際、例えば次工程の層間絶縁膜形成プロセスにおける SiO_2 形成時の表面酸化やビアホールを形成するための SiO_2 エッチング等に際して、ビアホール底に露出した配線のエッチャントやレジスト剥離等による表面汚染が懸念されている。

このため、従来、表面が露出している配線形成部のみならず、半導体基板の全表面に SiN 等の配線保護膜を形成して、配線のエッチャント等による汚染を防止することが一般に行われていた。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、半導体基板の全表面に SiN 等の保護膜を形成すると、埋め込み配線構造を有する電子デバイス装置においては、層間絶縁膜の誘電率が上昇して配線遅延を誘発し、配線材料として銅や銀のような低抵抗材料を使用したとしても、電子デバイス装置として能力向上を阻害してしまう。

このため、銅や銀等の配線材料との接合が強く、しかも比抵抗（ ρ ）が低い、例えば無電解 Co-W-P めっきによって得られる Co-W-P 合金膜で配線の

表面を選択的に覆って配線を保護することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、無電解C o - W - Pめっきによって得られるC o - W - P合金膜で配線の表面を選択的に覆って配線を保護するにあたっては、還元剤として次亜りん酸ナトリウム塩が一般に使用されており、このため、以下のような問題があると考えられる。

【0006】

① 還元剤にナトリウムが含有されているため、電子デバイス装置のアルカリ金属汚染が懸念される。

② 還元剤として次亜りん酸ナトリウム塩を使用すると、銅等に対して酸化電流を流せないの、銅等にパラジウム触媒を付与する必要があり、このため、工程が増えてスループットが下がる。

③ 銅等にパラジウム触媒を付与すると、原理的に下地の銅等からなる配線がパラジウムで置換され、配線中にボイドが生成されて配線の信頼性が損なわれてしまう。

④ 銅等にパラジウム触媒を付与すると、パラジウムは銅等への拡散元素であるので、配線の抵抗が増加してしまう。

⑤ 配線形成領域に限らず、絶縁膜上にもC o - W - Pめっきが析出し易く、選択めっきが困難である。

【0007】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、アルカリ金属による汚染や配線内部のボイドの生成等を防止しつつ、配線の表面のみを選択的に覆って配線を保護するめっき膜を形成するのに使用される無電解めっき液、及び該めっき液を使用した無電解めっきを施して配線を保護した電子デバイス装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、埋め込み配線構造を有する半導体装置の配線の少な

くとも一部に無電解めっき膜を形成するめっき液であって、コバルトイオン、錯化剤、pH緩衝剤、pH調整剤、及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有することを特徴とする無電解めっき液である。

【0009】

これにより、還元剤として、銅、銅合金、銀または銀合金に対して酸化電流を流せて直接無電解めっきが可能で、ナトリウムを含有していないアルキルアミンボランを用いることで、電子デバイス装置のアルカリ金属による汚染が防止し、しかもパラジウム触媒を付与することなく、無電解めっき処理を行うことができる。

ここで、アルキルアミンボランとしては、例えばジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボランやトリメチルアミンボラン等が挙げられる。

【0010】

請求項2に記載の発明は、埋め込み配線構造を有する半導体装置の配線の少なくとも一部に無電解めっき膜を形成するめっき液であって、コバルトイオン、錯化剤、pH緩衝剤、pH調整剤、高融点金属を含む化合物、及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有することを特徴とする無電解めっき液である。

【0011】

請求項3に記載の発明は、前記高融点金属がタングステン及び／またはモリブデンであることを特徴とする請求項2記載の無電解めっき液である。これにより、Co-W-B合金膜、Co-Mo-B合金膜またはCo-Mo-W-B合金膜からなる保護膜で、配線の表面を保護することができる。

【0012】

請求項4に記載の発明は、安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の1種または2種以上、または界面活性剤の少なくとも一方を更に含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の無電解めっき液である。

【0013】

請求項5に記載の発明は、アンモニア水または水酸化第四級アンモニウムを用いてpHを5～14に調整したことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の無電解めっき液である。このように、アンモニア水または水酸化第四級アン

モニウムを用いて pH を調整することで、めっき液にナトリウムが含まれることを防止することができる。めっき液の pH は、6 ～ 1 0 であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

請求項 6 に記載の発明は、銅、銅合金、銀または銀合金を配線材料とした埋め込み構造を有し、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の無電解めっき液を用いた無電解めっきを施して、前記配線の表面を保護膜で選択的に覆ったことを特徴とする電子デバイス装置である。

【 0 0 1 5 】

これにより、銀や銅との結合力が強く、かつ比抵抗 (ρ) の低い合金膜からなる保護膜で配線の表面を選択的に覆って配線を保護することで、埋め込み配線構造を有する電子デバイス装置における層間絶縁膜の誘電率の上昇を抑え、更に配線材料として銀や銅のような低抵抗材料を使用することで、電子デバイス装置の高速化、高密度化を図ることができる。

【 0 0 1 6 】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の無電解めっき液を用いて、埋め込み配線構造を有する半導体デバイス装置の表面に無電解めっきで保護膜を選択的に形成することを特徴とする半導体デバイス装置の製造方法である。

【 0 0 1 7 】

アルキルアミンボランを還元剤とするめっき液を使用して無電解めっきを行うと、銅や銀に選択的にめっきされることが知られており、配線形成領域のみの選択的めっきが可能となる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

図 1 は、本発明の電子デバイス装置における銅配線形成例を工程順に示すもので、図 1 (a) に示すように、電子デバイス素子を形成した電子デバイス基板 1 上の導電層 1 a の上に SiO_2 からなる絶縁膜 2 を堆積し、この絶縁膜 2 の内部に、例えばリソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール 3 と配線用の

溝4を形成し、その上にTa₂N₅等からなるバリア層5、更にその上に電解めっきの給電層としての銅シード層6をスパッタリング等により形成する。

【0019】

そして、図1(b)に示すように、電子デバイス基板1の表面に銅めっきを施すことで、電子デバイス基板1のコンタクトホール3及び溝4内に銅を充填させるとともに、絶縁膜2上に銅層7を堆積させる。その後、化学的機械的研磨(CMP)により、絶縁膜2上の銅層7を除去して、コンタクトホール3及び配線用の溝4に充填させた銅層7の表面と絶縁膜2の表面とをほぼ同一平面にする。これにより、図1(c)に示すように、絶縁膜2の内部に銅シード層6と銅層7からなる配線8を形成する。

【0020】

次に、基板1の表面に無電解めっきを施して、配線8の外部への露出表面に、合金膜からなる保護膜9を選択的に形成して配線8を保護する。この保護膜9の膜厚は、0.1～500nm、好ましくは、1～200nm、更に好ましくは、10～100nm程度である。

【0021】

この保護膜9は、コバルトイオン、錯化剤、pH緩衝剤、pH調整剤及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有するめっき液、更には、この他にタングステンやモリブデン等の高融点金属を含有しためっき液を使用し、このめっき液に基板1の表面を浸漬させることで形成される。

【0022】

このめっき液には、必要に応じて、安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の1種または2種以上、または界面活性剤の少なくとも一方が添加され、またアンモニア水または水酸化第四級アンモニウム等のpH調整剤を用いて、pHが好ましくは5～14、より好ましくは6～10に調整されている。めっき液の温度は、例えば30～90℃、好ましくは40～80℃である。

【0023】

このように、保護膜9を形成して配線8を保護することで、この上に多層に埋め込み配線を形成する際、例えば次工程の層間絶縁膜形成プロセスにおけるSi

O_2 形成時の表面酸化や SiO_2 エッチング等に際して、エッチャントやレジスト剥離等によって、配線が汚染されるのを防止することができる。

【0024】

ここで、めっき液として、コバルトイオン、錯化剤、pH緩衝剤、pH調整剤及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有するめっき液を使用すると、Co-B合金膜からなる保護膜9が形成され、この他にタングステンやモリブデン等の高融点金属を含有しためっき液を使用すると、Co-W-B合金膜、Co-Mo-B合金膜またはCo-Mo-W-B合金膜からなる保護膜9が形成される。

【0025】

このように、配線材料としての銅との結合力が強く、かつ比抵抗(ρ)の低い合金膜からなる保護膜9で配線8の表面を選択的に覆って配線8を保護することで、埋め込み配線構造を有する電子デバイス装置における層間絶縁膜の誘電率の上昇を抑え、更に配線材料として低抵抗材料である銅を使用することで、電子デバイス装置の高速化、高密度化を図ることができる。

なお、この例は、配線材料として、銅を使用した例を示しているが、この銅の他に、銅合金、銀及び銀合金等を使用しても良い。

【0026】

めっき液のコバルトイオンの供給源としては、例えば硫酸コバルト、塩化コバルト、酢酸コバルト等のコバルト塩を挙げることができる。コバルトイオンの添加量は、例えば0.001~1mol/L、好ましくは0.01~0.3mol/L程度である。

【0027】

錯化剤としては、例えば酢酸等のカルボン酸及びそれらの塩、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸及びそれらの塩、グリシン等のアミノカルボン酸及びそれらの塩を挙げることができる。また、それらは単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。錯化剤の総添加量は、例えば0.001~1.5mol/L、好ましくは0.01~1.0mol/L程度である。

【0028】

pH緩衝剤としては、例えば硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ホウ酸等を挙げることができる。pH緩衝剤の添加量は、例えば0.01~1.5mol/L、好ましくは0.1~1mol/L程度ある。

pH調整剤としては、例えばアンモニア水、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)等を挙げることができ、pHを5~14、好ましくはpH6~10に調整する。

【0029】

還元剤としてのアルキルアミンボランとしては、例えばジメチルアミンボラン(DMAB)、ジエチルアミンボラン等を挙げることができる。還元剤の添加量は、例えば0.01~1mol/L、好ましくは0.01~0.5mol/L程度である。

【0030】

高融点金属を含む化合物としては、例えばタングステン酸、モリブデン酸等及びそれらの塩、または、タングストリン酸(例えば、 $H_3(PW_{12}P_4O) \cdot nH_2O$)等のヘテロポリ酸及びそれらの塩等を挙げることができる。高融点金属を含む化合物の添加量は、例えば0.001~1mol/L、好ましくは0.01~0.1mol/L程度である。

【0031】

このめっき液には、上記成分以外に公知の添加剤を添加することができる。この添加剤としては、例えば、浴安定剤として鉛化合物等の重金属化合物やチオシアン化合物等の硫黄化合物等の1種または2種以上、またアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤を挙げることができる。

【0032】

このように、還元剤として、銅、銅合金、銀または銀合金に対して酸化電流を流せて直接無電解めっきが可能で、ナトリウムを含有していないアルキルアミンボランを用いることで、電子デバイス装置のアルカリ金属による汚染を防止し、しかもパラジウム触媒の付与を不要となすことができる。つまり、この無電解めっきにあっては、パラジウム触媒を付与することなく、基板1の表面をめっき液に浸漬させて無電解めっきを行うのであり、これにより、工程を短縮してスルー

ブットを向上させ、しかもパラジウムの置換によって銅配線の内部にボイドが生成されることを防止して、更にパラジウム拡散による配線抵抗の上昇をなくすことができる。

【 0 0 3 3 】

更に、アルキルアミンボランを還元剤とするめっき液を使用して無電解めっきを行うと、銅や銀に選択的にめっきされることが知られており、配線形成領域のみの選択的めっきが可能となる。

【 0 0 3 4 】

(実施例)

絶縁膜の内部に、 $\phi 0.5 \mu\text{m} \times$ 深さ $0.5 \mu\text{m}$ (アスペクト比: 1.0) のホールを所定のピッチで形成し、このホールの内部に銅を埋込んだ後、表面にCMP処理を施して平坦化した $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ (6パターン形成領域分位) の試料(半導体ウェハ)を用意した。そして、下記の表1に示す組成のめっき液を使用して、 200 ml /チップの浴負荷で60秒の無電解めっきを行った。

【 0 0 3 5 】

【表1】

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28.1 g/L
L-酒石酸	82.5 g/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	39.6 g/L
DMAB	1.5 g/L
TMAH (27%)	455 ml/L
H_2WO_4	5.0 g/L
pH	9.0
温 度	80 °C

無電解めっき終了後、試料を水洗し乾燥させた。そして、SEM観察したところ、パターン形成領域に選択的にCo-W-Bめっき膜の成長が観察された。このめっき膜の成長は、約100nm/minで、めっき膜の分析値は、Co：約98.4at%、W：約1.0at%、B：約0.6at%であった。

【0036】

この時のSEM写真を図面化したものを図2に示す。同図に示すように、絶縁膜10の内部に形成したホール12の内部に埋込んだ銅層14の内部には、ボイドが生成されておらず、また絶縁膜10の表面にめっき膜（Co-W-Bめっき膜）が析出することなく、銅層14の表面、すなわち配線の表面のみがCo-W-Bめっき膜による保護膜16で覆われて、選択性が良好であることが判る。

【0037】

（比較例）

実施例と同様な試料を用意し、この試料を、先ずPdCl₂（0.005g/

L) + HCl (0.2 ml/L)、25℃の溶液に1分間浸漬させてパラジウム触媒を付与した。次に、このパラジウム触媒付与後の試料を、下記の表2に示す組成で、90℃のめっき液に浸漬させ、200 ml/チップの浴負荷で無電解めっきを行った。

【0038】

【表2】

CoCl ₂ · 6H ₂ O (g/L)	30
(NH ₄) ₂ · WO ₄ (g/L)	10
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O (g/L)	80
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O (g/L)	20
pH	NaOHにてpH=10

無電解めっき終了後、試料を水洗し乾燥させた。そして、SEM観察したところ、パターン形成領域に選択的にCo-W-Pめっき膜の成長が観察された。このめっき膜の成長は、約70 nm/minで、めっき膜の分析値は、Co: 約89 at%、W: 約5 at%、P: 約6 at%であった。

【0039】

この時のSEM写真を図面化したものを図3に示す。同図に示すように、絶縁膜10の内部に形成したホール12の内部に埋込んだ銅層14の内部には、ボイドVが生成され、しかも、絶縁膜10の表面にめっき膜(Co-W-B合金膜)が析出して、銅層14の表面、すなわち配線の表面が保護膜16で覆われているのみならず、ホール12の周辺の不要な部分にもCo-W-B合金膜16aが析出して、選択性が悪いことが判る。

【0040】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、還元剤として、銅、銅合金、銀または銀合金に対して酸化電流を流せて直接無電解めっきが可能で、ナトリウムを含有

しないアルキルアミンボランを用いることで、電子デバイス装置のアルカリ金属による汚染が防止し、しかもパラジウム触媒の付与を不要となして、工程を短縮させてスループットを向上させ、更に配線の内部にボイドが生成されることを防止して信頼性を向上させ、かつパラジウム拡散による配線抵抗の上昇をなくすことができる。

また、アルキルアミンボランを還元剤とするめっき液を使用することで、配線形成領域のみの選択的めっきが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電子デバイス装置における銅配線形成例を工程順に示す図である。

【図 2】

本発明の実施例における S E M 写真を図面化した図である。

【図 3】

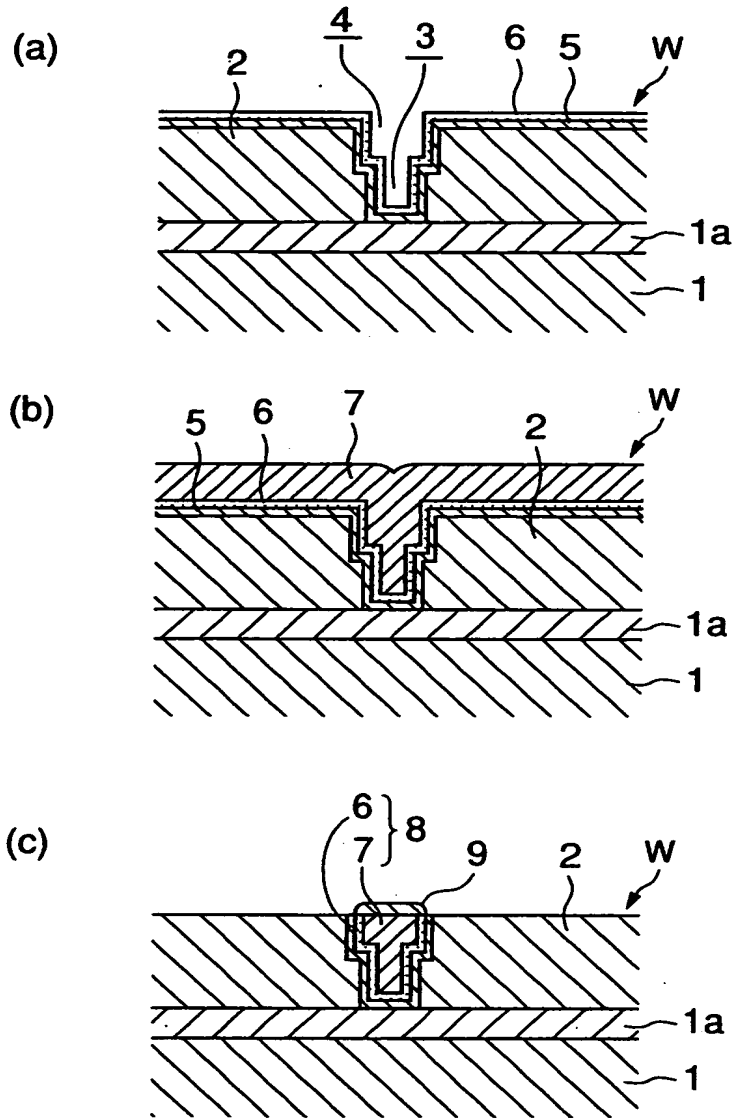
比較例における S E M 写真を図面化した図である。

【符号の説明】

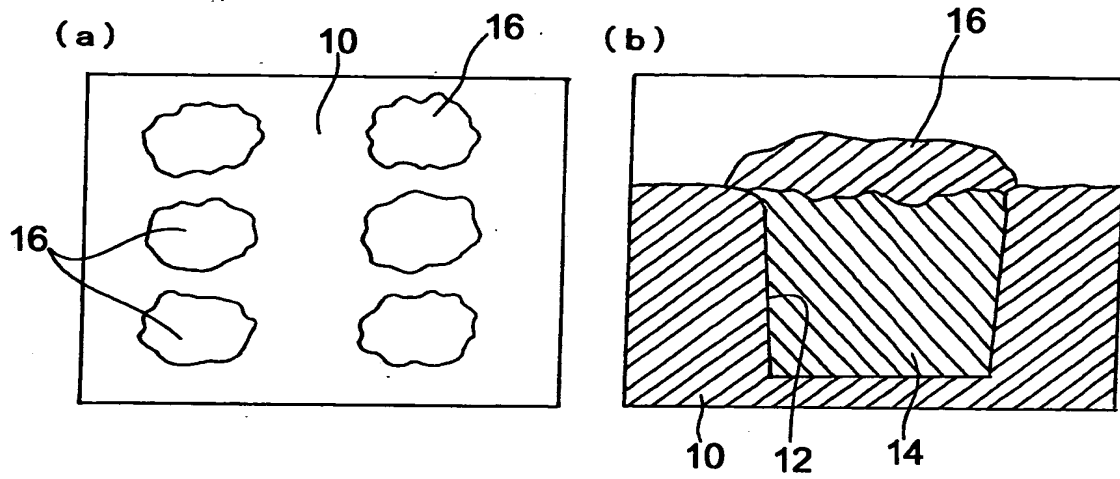
- 1 基板
- 2, 1 0 絶縁膜
- 3 コンタクトホール
- 4 溝
- 7, 1 4 銅層
- 8 配線
- 9, 1 6 保護膜

【書類名】 図面

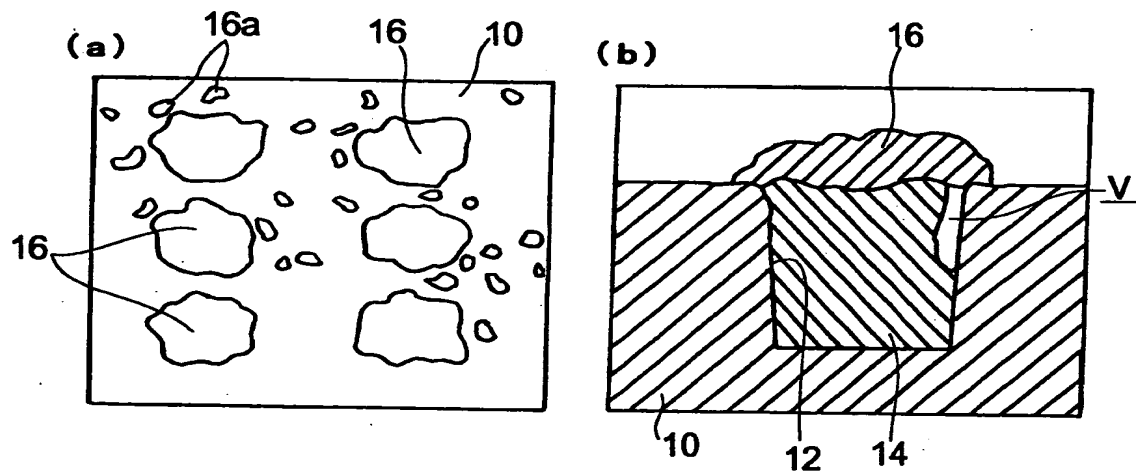
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ金属による汚染や配線内部のボイドの生成等を防止しつつ、配線の表面のみを選択的に覆って配線を保護するめっき膜を形成する。

【解決手段】 埋め込み配線構造を有する半導体装置の配線の少なくとも一部に無電解めっき膜を形成するめっき液であって、コバルトイオン、錯化剤、pH緩衝剤、pH調整剤、及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000120386]

1. 変更年月日 1999年 4月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都台東区台東4丁目19番9号
氏 名 荏原ユーザイト株式会社